

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19) 【発行国】
日本国特許庁 (J P)

(19)[ISSUING COUNTRY]
Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (kokai) patent application number (A)

(11) 【公開番号】
特開平 10-88120

(11)[UNEXAMINED PATENT NUMBER]
Unexamined Japanese patent No. 10-88120

(43) 【公開日】
平成 10 年 (1998) 4 月 7 日

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]
April 7th, Heisei 10 (1998)

(54) 【発明の名称】
有機エレクトロルミネッセンス
素子

(54)[TITLE]
An organic electroluminescent element

(51) 【国際特許分類第 6 版】
C09K 11/06

(51)[IPC]
C09K 11/06

【F I】
C09K 11/06 Z

【FI】
C09K 11/06 Z

【審査請求】
未請求

【EXAMINATION REQUEST】
UNREQUESTED

【請求項の数】 4

【NUMBER OF CLAIMS】 4

【出願形態】 O L

【Application form】 O L

【全頁数】 20

【NUMBER OF PAGES】 20

(21) 【出願番号】
特願平 8-244490

(21)[APPLICATION NUMBER]
Japanese Patent Application No. 8-244490

(22) 【出願日】
平成 8 年 (1996) 9 月 17 日

(22)[DATE OF FILING]
September 17th, Heisei 8 (1996)

(71)【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

0 0 0 2 2 2 1 1 8

[ID CODE]

000222118

【氏名又は名称】

東洋インキ製造株式会社

Toyo Ink Mfg. Co., Ltd.

【住所又は居所】

東京都中央区京橋 2 丁目 3 番 1
3 号

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 奥津 聰

Satoshi Okutsu

【住所又は居所】

東京都中央区京橋二丁目 3 番 1
3 号 東洋インキ製造株式会社
内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 鬼久保 俊一

Shunichi Onikubo

【住所又は居所】

東京都中央区京橋二丁目 3 番 1
3 号 東洋インキ製造株式会社
内

[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 榎田 年男

Toshio Enokida

【住所又は居所】

東京都中央区京橋二丁目 3 番 1
3 号 東洋インキ製造株式会社
内

[ADDRESS]

【氏名】 玉野 美智子

Michiko Tamano

【住所又は居所】

東京都中央区京橋二丁目3番1
 3号 東洋インキ製造株式会社
 内

[ADDRESS]

(57) 【要約】

(57)[SUMMARY]

【課題】

発光劣化が少なく信頼性の高い
 エレクトロルミネッセンス素子
 を提供することを課題とする。

[SUBJECT]

It subjects providing an electroluminescent
 element few light-emission degradation and
 reliable.

【解決手段】

陽極、m (mは2～10の整数
 を表す)層からなる正孔注入層、
 発光層、電子注入層及び陰極を
 順次積層してなり、正孔注入層
 のイオン化ポテンシャルの値を
 陽極から順に I ph 1, I ph
 2, I ph 3 ··· I ph m と
 したとき、該正孔注入層の各層
 のイオン化ポテンシャルと、陽
 極の仕事関数の値 (I pa) と、
 発光層のイオン化ポテンシャル
 の値 (I pe) との間に以下の
 式

$$I_{pa} < I_{ph1} < I_{ph2} < \\ I_{ph3} < \dots < I_{phm} < \\ I_{pe}$$

の関係を有し、かつ発光層に下
 記一般式 [1] で示される化合
 物を含有してなる有機エレクト
 ロルミネッセンス素子。

一般式 [1]

[SOLUTION]

It is sequentially to laminate an anode, the hole
 injection layer which consists of an m (m shows
 integer of 2-10) layer, an emitter layer, an
 electron injection layer, and a cathode.

When setting to Iph1, Iph2, and Iph3***Iphm
 from an anode the value of the ionization
 potential of a hole injection layer at order,
 Between the ionization potential of the each
 layer of this hole injection layer, the value (Ipa)
 of the work function of an anode, and the value
 (Ipe) of the ionization potential of an emitter
 layer It has the relationship of the following
 formula $I_{pa} < I_{ph1} < I_{ph2} < I_{ph3} < \dots < I_{phm} < I_{pe}$.

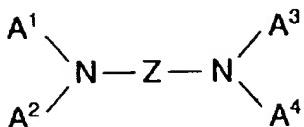
And the organic electroluminescent element
 which contains the compound shown in an
 emitter layer by the following general formula

[1].

General formula [1]

【化1】

[COMPOUND 1]



[式中、環A¹～A⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Zは、炭素数30以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表す。]

[In the formula, ring A1- A4 respectively shows independently a substituted or non-substituted aryl group and a substituted or non-substituted heterocyclic group.

Z shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group.]

【特許請求の範囲】

【CLAIMS】

【請求項1】

陽極、m (mは2～10の整数を表す)層からなる正孔注入層、発光層、電子注入層及び陰極を順次積層してなり、正孔注入層のイオン化ポテンシャルの値を陽極から順にI_{ph1}, I_{ph2}, I_{ph3}…, I_{phm}としたとき、該正孔注入層の各層のイオン化ポテンシャルと、陽極の仕事関数の値(I_{pa})と、発光層のイオン化ポテンシャルの値(I_{pe})との間に以下の式

$$I_{pa} < I_{ph1} < I_{ph2} < I_{ph3} < \dots < I_{phm} < I_{pe}$$

の関係を有し、かつ発光層に下記一般式[1]で示される化合物を含有してなる有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式[1]

【CLAIM 1】

It is sequentially to laminate an anode, the hole injection layer which consists of an m (m shows integer of 2-10) layer, an emitter layer, an electron injection layer, and a cathode.

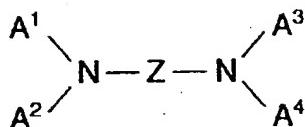
When setting to I_{ph1}, I_{ph2}, and I_{ph3***Iphm} from an anode the value of the ionization potential of a hole injection layer at order, Between the ionization potential of the each layer of this hole injection layer, the value (I_{pa}) of the work function of an anode, and the value (I_{pe}) of the ionization potential of an emitter layer. It has the relationship of the following formula I_{pa}<I_{ph1}<I_{ph2}<I_{ph3}<***<I_{phm}<I_{pe}.

And the organic electroluminescent element which contains the compound shown in an emitter layer by the following general formula [1].

General formula [1]

[化 1]

[COMPOUND 1]



[式中、環A¹～A⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Zは、炭素数30以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表す。]

【請求項2】

一般式 [1] の化合物が下記一般式 [2] の化合物である請求項 1 記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式 [2]

【化2】

[In the formula ring A1- A4 respectively shows independently a substituted or non-substituted aryl group and a substituted or non-substituted heterocyclic group.

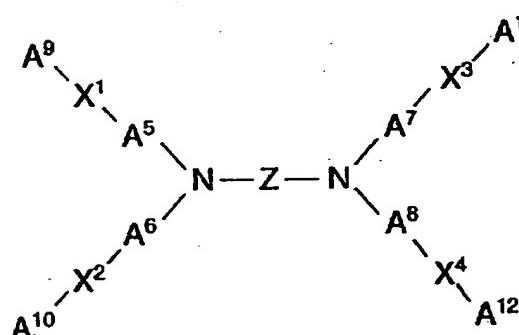
Z shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group.]

[CLAIM 2]

The organic electroluminescent element of the Claim 1 whose compound of a general formula [1] is a compound of the following general formula [2].

General formula [2]

[COMPOUND 2]



「式中、 A^5 ～ A^8 は、それぞれ [In the formula, A_5 - A_8 respectively show

独立に、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換の2価の複素環基を表す。A⁹～A¹²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Zは、炭素数30以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、-O-、-S-、>C=O、>S O₂、>C=S、>C=(CN)₂、>C=S=O、>C=N-CN、>C=N-R¹（R¹は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。）、(CH₂)_x-O-(CH₂)_y（xおよびyは、それぞれ独立に0～20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない）、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のシクロアルキレン基を表す。】

【請求項3】

mが2である請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

発光層のイオン化ポテンシャルの値(I_{pe})が5.2～6.0である請求項1ないし3いずれか記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

independently a substituted or non-substituted arylene group and a substituted or non-substituted bivalent heterocyclic group.

A9-A12 respectively show independently a substituted or non-substituted aryl group and a substituted or non-substituted heterocyclic group.

Z shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group.

X1-x4 are independent respectively, -O-, S->C=O,>SO₂,>C=S,>C=(CN)2,>C=S=O,>C=N-CN,>C=N-R1 (R1 shows a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or non-substituted aryl group, a substituted or non-substituted cycloalkyl group, and a substituted or non-substituted heterocyclic group.)

(CH₂)_x-O-(CH₂)_y (x and y respectively show the positive integer of 0-20 independently.

However, it is not become x+y=0.) A substituted or non-substituted alkylene group and a substituted or non-substituted cycloalkylene group are shown.]

[CLAIM 3]

The organic electroluminescent element of the Claim 1 or 2 whose m is 2.

[CLAIM 4]

The value (I_{pe}) of the ionization potential of an emitter layer is 5.2-6.0. An organic electroluminescent element described in either of Claim 1 to 3.

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

【0001】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は平面光源や表示、通信用光源に使用される有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子に関するものである。

【0002】

[0002]

【従来の技術】

有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面积フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】

従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持つた有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アブラ

[TECHNICAL FIELD]

This invention relates to the organic electroluminescence (EL) element used for a flat light source, or a display, and a communications light source.

[0002]

[PRIOR ART]

The EL element which used organic compound, the application as an inexpensive large area full-colour display device of a solid-state light-emission type promising-looks, is performed, and many development is performed.

EL consists of a pair of counter electrode which sandwiched the emitter layer and this layer, generally.

If an electric field is impressed between both electrodes, an electron will be injected from a cathode side and, as for a light emission, a hole will be injected from an anode side.

Furthermore, this electron recombines with a hole in an emitter layer.

It is the phenomenon which discharges an energy as a light, in the case an energy level returning from a conduction band to a valence band.

[0003]

The conventional organic EL element has a high drive voltage compared with an inorganic EL element. The light-emission brightness and the luminous efficiency were also low.

Moreover, characteristic degradation remarkably, had not arrived in utilisation either. In recent years, the organic EL element which laminated the thin film which contained the organic compound with the fluorescent high quantum efficiency which emits light by the 10V or less low voltage is reported, and interests are collected.

イド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法では、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6~7Vの直流電圧で輝度は100 cd/m²、最大発光効率は1.51m/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

(Refer applied * physics * letters, 51 volumes, 913 pages, 1987).

By this procedure, a metal chelate complex is used for a fluorescent layer, and an amine group compound is used for a hole injection layer.

The green light emission of a high-intensity has been obtained.

It is the DC voltage of 6-7V, and brightness is 100 cd/m². A maximum luminous efficiency attains 1.5lm/W.

It has the performance near a practical-use area.

[0004]

有機EL素子の構造としてはこれまでに2層構造(陽極と陰極の間に、ホール注入層と電子注入性発光層が形成された構造または、陽極と陰極の間に、ホール注入性発光層と電子注入層が形成された構造)、あるいは3層構造(陽極と陰極の間にホール注入層と発光層と電子注入層とが形成された構造)がある。しかしながら、今までの有機EL素子は、構造の改善により発光強度は改良されているが、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。従って、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の開発のためには、更なる素子構造の改善が必要である。

[0004]

As a structure of an organic EL element, there is a 2 layer structure (structure where the hole injection layer and the electron injection property emitter layer were formed between the anode and the cathode, or structure where the hole injection property emitter layer and the electron injection layer were formed between the anode and the cathode). Or there is a 3 layer structure (structure where the hole injection layer, the emitter layer, and the electron injection layer were formed between the anode and the cathode) hitherto.

However, light-emission strength is improved the organic EL element by present by improvement of the structure.

However, it has the large problem that it is inferior to the stability at the time of repeating usage.

Therefore, because of development of the organic EL element which was outstanding in the stability in the time of repeating usage, the further element structure needs to be improved.

[0005]

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、陽極と陰極の間に、ホール注入層と発光層と電子注入層が形成された構造の

【PROBLEM ADDRESSED】

The objective of this invention, In the organic electroluminescent element of the structure where the hole injection layer, the emitter layer, and the electron injection layer were formed between the anode and the cathod It aims at

有機エレクトロルミネッセンス素子において、陽極とホール注入層の間に複数層のホール注入層を挿入することにより、発光輝度が大きく、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子を提供することを目的とする。

【0006】

providing the organic EL element which the light-emission brightness was large and was outstanding in the stability in the time of repeating usage by inserting a multiple layered hole injection layer between an anode and a hole injection layer.

[0006]

【課題を解決するための手段】
 本発明は、陽極、m (mは2～10の整数を表す) 層からなる正孔注入層、発光層、電子注入層及び陰極を順次積層してなり、正孔注入層のイオン化ポテンシャルの値を陽極から順に I_{ph1} , I_{ph2} , $I_{ph3} \dots$ I_{phm} としたとき、該正孔注入層の各層のイオン化ポテンシャルと、陽極の仕事関数の値 (I_{pa}) と、発光層のイオン化ポテンシャルの値 (I_{pe}) との間に以下の式

$$I_{pa} < I_{ph1} < I_{ph2} < I_{ph3} < \dots < I_{phm} < I_{pe}$$

の関係を有し、かつ発光層に下記一般式 [1] で示される化合物を含有してなる有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式 [1]

【化3】

[SOLUTION OF THE INVENTION]

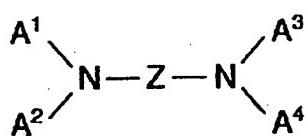
This invention is sequentially to laminate an anode, the hole injection layer which consists of an m (m shows integer of 2-10) layer, an emitter layer, an electron injection layer, and a cathode.

When setting to I_{ph1} , I_{ph2} , and $I_{ph3} \dots I_{phm}$ from an anode the value of the ionization potential of a hole injection layer at order, Between the ionization potential of the each layer of this hole injection layer, the value (I_{pa}) of the work function of an anode, and the value (I_{pe}) of the ionization potential of an emitter layer It has the relationship of the following formula $I_{pa} < I_{ph1} < I_{ph2} < I_{ph3} < \dots < I_{phm} < I_{pe}$.

And it is the organic electroluminescent element which contains the compound shown in an emitter layer by the following general formula [1].

General formula [1]

[COMPOUND 3]



[式中、環A¹～A⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素環基を表す。Zは、炭素数30以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表す。]

[In the formula Ring A1- A4 respectively shows independently a substituted or non-substituted aryl group and a substituted or non-substituted heterocyclic group.]

Z shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group.]

[0 0 0 7]

更に本発明は、一般式[1]の化合物が下記一般式[2]の化合物である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子である。

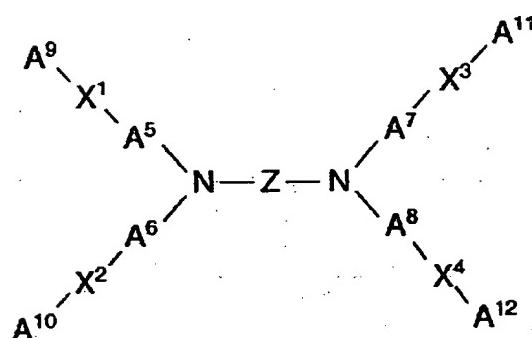
一般式[2]

[0007]

Furthermore this invention is the organic electroluminescent element of the Claim 1 whose compound of a general formula [1] is a compound of the following general formula [2]. General formula [2]

【化4】

[COMPOUND 4]



[式中、A⁵～A⁸は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリーレン基、置換もしくは未置換の2価の複素環基を表す。A⁹～A¹²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換の複素基を表す。]

[In the formula A5 - A8 respectively show independently a substituted or non-substituted arylene group and a substituted or non-substituted bivalent heterocyclic group.]

A9 - A12 respectively show independently a substituted or non-substituted aryl group and a substituted or non-substituted heterocyclic group.]

環基を表す。Zは、炭素数30以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、-O-、-S-、>C=O、>S O₂、>C=S、>C=(CN)₂、>C=S=O、>C=N-CN、>C=N-R¹(R¹は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表す)、(CH₂)_x-O-(CH₂)_y(xおよびyは、それぞれ独立に0～20の正の整数を表すが、x+y=0となることはない)、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換のシクロアルキレン基を表す。]

[0008]

更に本発明は、mが2である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。更に本発明は、発光層のイオン化ポテンシャルの値(I_{pe})が5.3～6.0である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【発明の実施の形態】

[0009]

有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層)

Z shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group.

X¹-x⁴, are independent respectively.
-O-, S-, >C=O, >SO₂, >C=S, >C=(CN)₂,
>C=S=O, >C=N-CN, >C=N-R¹ (R¹ shows a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or non-substituted aryl group, a substituted or non-substituted cycloalkyl group, and a substituted or non-substituted heterocyclic group.)

(CH₂)_x-O-(CH₂)_y (x and y respectively show the positive integer of 0-20 independently

However, it does not become x+y=0.) A substituted or non-substituted alkylene group and a substituted or non-substituted cycloalkylene group are shown.

]

[0008]

Furthermore this invention is an above organic electroluminescent element whose m is 2.

Furthermore this invention is an above organic electroluminescent element whose value (I_{pe}) of the ionization potential of an emitter layer is 5.3-6.0.

[Embodiment]

[0009]

An organic EL element is an element which formed one layer or the multilayer organic thin film between the anode and the cathode.

In the case of one-layer type the emitter layer is provided between the anode and the cathode.

A multilayer type has the organic EL element laminated with the multilayer component of (an

入層／陰極)、(陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。

anode / hole injection layer / emitter layer / cathode), (an anode / emitter layer / electron injection layer / cathode), and (an anode / hole injection layer / emitter layer / electron injection layer / cathode).

[0010]

従来の多層型有機EL素子の場合、陽極から発光層へのホール注入障壁が大きく、ジュール熱による有機層の結晶化を引き起こし、耐久性に問題があった。本発明では、一対の電極間に複数層の正孔注入層、発光層、電子注入層からなるエレクトロルミネッセンス素子において、前記式(I)の関係を満足するように陽極と発光層の間に複数のホール注入層を挿入することにより、ホール注入障壁を低下することができるため、有機EL素子の耐久性の向上を図ることが可能になる。本発明のホール注入障壁とは各層のイオン化ポテンシャルの差を意味し、イオン化ポテンシャルとは、金属電極薄膜、半導体電極薄膜、及び有機薄膜から電子を1個引き抜くために必要なエネルギーを意味し、本発明では大気雰囲気型紫外線光電子分析装置(表面分析装置AC-1:理研計器(株))によって評価を行った。また、本発明の有機EL素子は、正孔注入層が前記式(I)の関係を満足していれば、電子注入層は複数の層から構成されていても良い。

[0010]

In the case of the conventional multilayer type organic EL element, from an anode, the hole injection barrier to an emitter layer is large, and the crystallization of the organic layer due to a Joule heat is caused.

There was a problem durable.

With this invention, In the electroluminescent element which consists of a multiple layered hole injection layer, an emitter layer, and an electron injection layer between a pair of electrodes A hole injection barrier can be reduced by inserting several hole injection layers between an anode and an emitter layer so that the relationship of an above-mentioned formula (I) may be satisfied. Therefore, the durable improvement in an organic EL element can be achieved.

The hole injection barrier of this invention represents the difference of the ionization potential of each layer. Ionization potential represents an energy required in order to extract 1 electron from a metal-electrode thin film, a semiconductor-electrode thin film, and an organic thin film.

In this invention it evaluated by the atmospheric-condition type ultraviolet linear-light electron analyser (surface-analysis apparatus AC-1 : Riken Keiki Co., Ltd.).

Moreover, the organic EL element of this invention, As long as the hole injection layer has satisfied the relationship of an above-mentioned formula(I), the electron injection layer may consist of several layers.

[0011]

以下に本発明の有機EL素子を構成する好ましい材料について

[0011]

It describes below about a desirable material which comprises the organic EL element of this invention.

記す。発光材料としては、上記一般式 [1] で示される材料を用いる。一般式 [1] 中の Z は、炭素数 30 以下からなる置換もしくは未置換の縮合アリール基または縮合アリール複素環基を表し、具体例としては以下のシリール化合物の残基が挙げられる。

As a luminescent material, the material shown by the above general formula [1] is used. Z in a general formula [1] shows the substituted or non-substituted condensation aryl group which consists of 30 or less carbon number, or a condensation aryl heterocyclic group. The residue of the following aryl compounds is mentioned as an example.

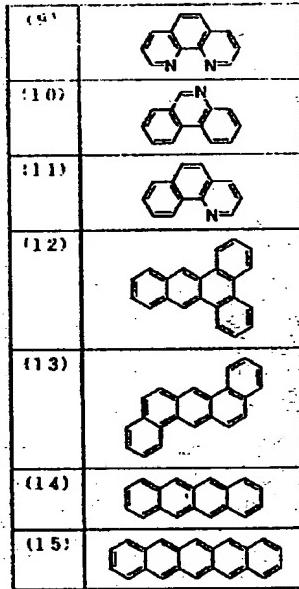
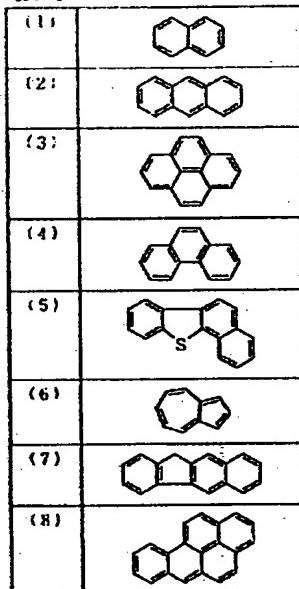
[0012]

[0012]

【表1】

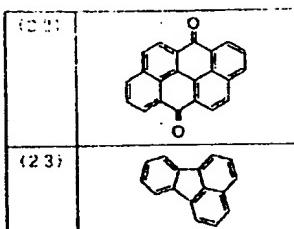
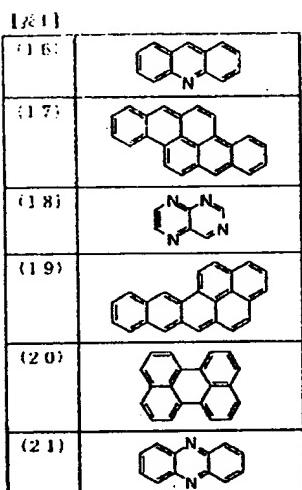
[Table 1]

【表1】



[0013]

[0013]



【0014】

一般式 [1] 中の Z への置換基の具体的な例を挙げると、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素のハログン原子、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-イソブチル基、tert-イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基等のアルキル基、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ビフェニル基、o-, m-, p-ターフェニル基、アントラニル基、フェナントレニル基、フルオレニル基、9-フェニルアントラニル基、9, 10-ジフェニルアントラニル基、ピレニル基等のアリール基、n-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリクロロメトキシ基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、6-

[0014]

If the concrete example of the substituent group to Z in a general formula [1] is given, alkyl groups, such as the halogen atom of chlorine, a bromine, an iodine, and a fluorine, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, sec-butyl group, tert-butyl group, a pentyl group, a hexyl group, a heptyl group, an octyl group, a stearyl group, and a trichloro methyl group, aryl groups, such as a phenyl group, a tolyl group, a naphthyl group, a biphenyl group, o and m, p- terphenyl group, an anthranil group, a phenanthrenyl group, a fluorenyl group, 9-phenyl anthranil group, 9, 10-diphenyl anthranil group, and a pyrenyl group, n-butoxy group, tert-butoxy group, A trichloro methoxy group, a trifluoro ethoxy group, a pentafluoro propoxy group, 2,2,3,3-tetrafluoro propoxy group, a 1,1,1,3,3-hexafluoro- 2- propoxy group, 6-(perfluoro ethyl) hexyloxy group Alkoxy groups, such as above, Aryloxy groups, such as a phenoxy group, p- Nitro phenoxy group, a p-tert-butyl phenoxy group, 3- fluoro phenoxy group, a pentafluoro phenyl group, and 3-trifluoromethyl phenoxy group, alkylthio groups, such as a methylthio group, an ethylthio group, tert-butylthio group, a hexyl thio group, an octyl thio group, and a trifluoro methylthio group, Arylthio groups, such as a phenylthio group, p-

—(パーカロオロエチル)ヘキシルオキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基、p-ニトロフェノキシ基、p-tert-ブチルフェノキシ基、3-フルオロフェノキシ基、ペンタフルオロフェニル基、3-トリフルオロメチルフェノキシ基等のアリールオキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、トリフルオロメチルチオ基等のアルキルチオ基、フェニルチオ基、p-ニトロフェニルチオ基、p-tert-ブチルフェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基、ペニタフルオロフェニルチオ基、3-トリフルオロメチルフェニルチオ基等のアリールチオ基、シアノ基、ニトロ基、アミノ基、メチルアミノ基、ジエチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基等のモノまたはジ置換アミノ基、ビス(アセトキシメチル)アミノ基、ビス(アセトキシエチル)アミノ基、ビスアセトキシプロピル)アミノ基、ビス(アセトキシブチル)アミノ基等のアシルアミノ基、水酸基、シロキシ基、アシル基、メチカルバモイル基、ジメチカルバモイル基、エチカルバモイル基、ジエチカルバモイル基、プロイビルカルバモイル基、ブチカルバモイル基、フェニカルバモイル基等のカルバモイル基、カルボン酸基、スルファン酸基、イミド基、シクロペタン基、シクロヘキシ

Nitro phenylthio group; a p-tert-butyl phenylthio group, 3-fluoro phenylthio group, a pentafluoro phenylthio group, and 3-trifluoromethyl phenylthio group, Mono or di-substitution amino groups, such as cyano group, a nitro group, an amino group, a methyl-amino group, a diethylamino group, an ethylamino group, a diethylamino group, a dipropyl amino group, a dibutyl amino group, and a diphenyl amino group, Acylamino groups, such as a bis-(acetoxymethyl) amino group, a bis-(acetoxy ethyl) amino group, a bis-acetoxy propyl amino group, and a bis-(acetoxy butyl) amino group, Carbamoyl groups, such as a hydroxyl group, a siloxy group, an acyl group, a methyl carbamoyl group, a dimethyl carbamoyl group, ethyl carbamoyl group, a diethyl carbamoyl group, a propyl carbamoyl group, a butyl carbamoyl group, and a phenyl carbamoyl group, cycloalkyl groups, such as a carboxylic-acid group, a sulfonic acid group, an imide group, a cyclopentane group, and a cyclohexyl group, A pyrrole group, a pyrroline group, a pyrazole group, a pyrazoline group, an imidazole group, a triazole group, a pyridine group, a pyridazine group, a pyrimidine group, a pyrazine group, a triazine group, an indole group, a purine group, a quinoline group, an isoquinoline group, a sinoline group, a quinoxaline group, a benzo quinoline group, a fluorenone group, a dicyano fluorené group, a carbazole group, an oxazole group, an oxadiazole group, a thiazole group, a thiadiazole group, a triazole group, an imidazole group, a benzoxazole group, a benzothiazole group, a benzotriazol group, a benzimidazole group, a bis-benzoxazole group, a bis-benzimidazole group, an anthrone group, a dibenzofuran group, a dibenzo thiophene group, an anthraquinone group, an acridone group, a phenothiazine group, a pyrrolidine group, a dioxane group, a piperidine group, a morpholine group, a piperazine group.

There are heterocyclic groups, such as above, etc.

ル基等のシクロアルキル基、ピロール基、ピロリン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、ジシアノフルオレン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキサン基、ピペリジン基、モルフォリン基、ピペラジン基等の複素環基等がある。

【0015】

本発明における一般式 [1] 及び一般式 [2] で示される化合物の $A^1 \sim A^4$ および $A^9 \sim A^{12}$ における置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等があり、置換もしくは未置換の複素環基としては、ピロール基、ピロリジン基、ピラゾール基、ピラゾリン基、

[0015]

As the substituted or non-substituted aryl group in A1-A4 and A9-A12 of a compound, shown by the general formula [1] and the general formula [2] in this invention. There are a phenyl group, a biphenyl group, a terphenyl group, a naphthyl group, an anthryl group, a phenanthryl group, a fluorenyl group, a pyrenyl group, etc.

As a substituted or non-substituted heterocyclic group A pyrrole group, a pyrroline group, a pyrazole group, a pyrazoline group, an imidazole group, a triazole group, a pyridine group, a pyridazine group, a pyrimidine group, a pyrazine group, a triazine group, an indole group, a purine group, a quinoline group, an

ン基、イミダゾール基、トリアゾール基、ピリジン基、ピリダジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、インドール基、プリン基、キノリン基、イソキノリン基、シノリン基、キノキサリン基、ベンゾキノリン基、フルオレノン基、カルバゾール基、オキサゾール基、オキサジアゾール基、チアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基、イミダゾール基、ベンゾオキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾトリアゾール基、ベンゾイミダゾール基、ビスベンゾオキサゾール基、ビスベンゾチアゾール基、ビスベンゾイミダゾール基、アントロン基、ジベンゾフラン基、ジベンゾチオフェン基、アントラキノン基、アクリドン基、フェノチアジン基、ピロリジン基、ジオキサン基、モルフォリン基等の複素環基等がある。また、 A^1 と A^2 もしくは A^3 と A^4 が互いに結合し環を形成してもよい。 $A^9 \sim A^{12}$ の置換もしくは未置換のアリーレン基と置換もしくは未置換の2価の複素環基としては、上記アリール基または複素環基の結合可能な任意の位置に結合手を付けることによって得られる基がある。また、 $A^1 \sim A^{12}$ の有する置換基としては上記のZに置換できる置換基が挙げられる。

[0016]

本発明における一般式 [2] で示される $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$ 、 $>C=S$ 、 $>C=N-CN$ 、 $(CH_2)x-O-$

isoquinoline group, a sinoline group, A quinoxaline group, a benzo quinoline group, a fluorenone group, a carbazole group, an oxazole group, an oxadiazole group, a thiazole group, a thiadiazole group, a triazole group, an imidazole group, a benzoxazole group, a benzothiazole group, a benzotriazol group, a benzimidazole group, A bis-benzoxazole group, a bis-benzothiazole group, a bis-benzimidazole group, an anthrone group, a dibenzofuran group, a dibenzo thiophene group, an anthraquinone group, an acridone group, a phenothiazine group, a pyrrolidine group, a dioxane group, a morpholine group There are heterocyclic groups, such as above, etc.

Moreover, A_1 and A_2 , or A_3 and A_4 may bond mutually, and they may form a ring.

As the substituted or non-substituted arylene group of A_9-A_{12} , and a substituted or non-substituted bivalent heterocyclic group they are group obtained by attaching a bond to the arbitrary positions which can bond an above aryl group or a heterocyclic group.

Moreover, as a substituent group which A_1-A_{12} has, the substituent group which can be substituted by above-mentioned Z is mentioned.

[0016]

$X_1 \sim X_4$ shown by the general formula [2] in this invention, are independent respectively, $-O-$ 、 $-S-$ 、 $>C=O$ 、 $>SO_2$, and $>C=S$, $>C=(CN)_2$, $>C=S=O$, $>C=N-CN$, and $>C=N-R_1$, $(CH_2)x-O-$

$C = (CN)_2$ 、 $>C=S=O$ 、 $>C=N-CN$ 、 $>C=N-R^1$ 、 $(CH_2)_x-O-(CH_2)_y$ 、置換もしくは未置換のアルキレン基、置換もしくは未置換の複素環基、置換もしくは未置換のシクロアルキレン基を表す。ここで R^1 は、水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアリール基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の複素環基を表し、 x および y は、それぞれ独立に0～20の正の整数を表すが、 $x+y=0$ となることはない。置換または未置換のアルキレン基としては炭素数1～20のアルキレン基もしくはその置換体、置換または未置換のシクロアルキレン基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキルの2価の残基があげられる。置環基の例としては、ハロゲン原子、または上記記載のアミノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、複素環基等であってもよい。 $X^1 \sim X^4$ の置換アルキレン基として好ましいものは、2-フェニルイソプロピレン基、ジクロロメチレン基、ベンジレン基、 α -フェノキシベンジレン基、 α , α -メチルフェニルベンジレン基、ジフェニルベンジレン基、 α -ベンジルオキシベンジレン基などが挙げられる。

$(CH_2)_y$ 、A substituted or non-substituted alkylene group, a substituted or non-substituted heterocyclic group, and a substituted or non-substituted cycloalkylene group are shown.

R^1 shows a hydrogen atom, a halogen atom, a substituted or non-substituted aryl group, a substituted or non-substituted cycloalkyl group, and a substituted or non-substituted heterocyclic group here.

x and y respectively show the positive integer of 0-20 independently.

However, it does not become $x+y=0$.

As the alkylene group substituted or not substituted, the alkylene group or its substitution product of 1-20C, As the cycloalkylene group substituted or not substituted, a cyclopentyl group, a cyclohexyl group, 4-methyl cyclohexyl group, the bivalent residue of C5-C7 cycloalkyls, such as a cycloheptyl group, are raised.

As an example of a substituent group, it may be a halogen atom or an amino group described in above, an alkyl group, an aryl group, a cycloalkyl group, an aryloxy group, an arylthio group, a heterocyclic group, etc.

A thing desirable as a substituted alkylene group of $X^1 \sim X^4$, 2-phenyl isopropylene group, dichloro methylene, difluoro methylene, a group benzylene, α -phenoxy benzylene group α , α -methyl phenylbenzylene a group, a diphenyl benzylene a group, α -benzyl oxy benzylene group Above etc. are mentioned.

[0017]

以下に発光材料の代表例を表2に具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。以下の代表例の発光層のイオン化ポテンシャルの値は5.0~6.2eVの範囲内の値である。

[0017]

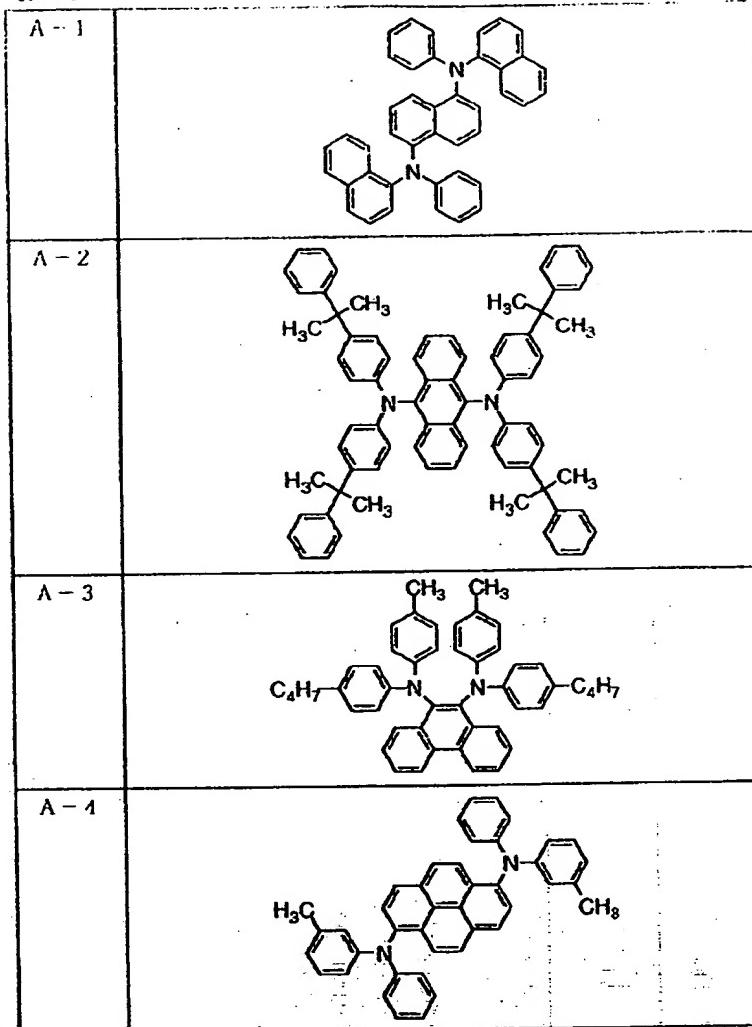
The example of representation of a luminescent material is concretely illustrated to Table 2 below.

However, it is not limited to the following examples of representation.

The value of the ionization potential of the emitter layer of the following examples of representation is value within the range of 5.0-6.2eV.

[0018]**【表2】****[0018]****[Table 2]**

[E2]



[0019]

[0019]

[表2]

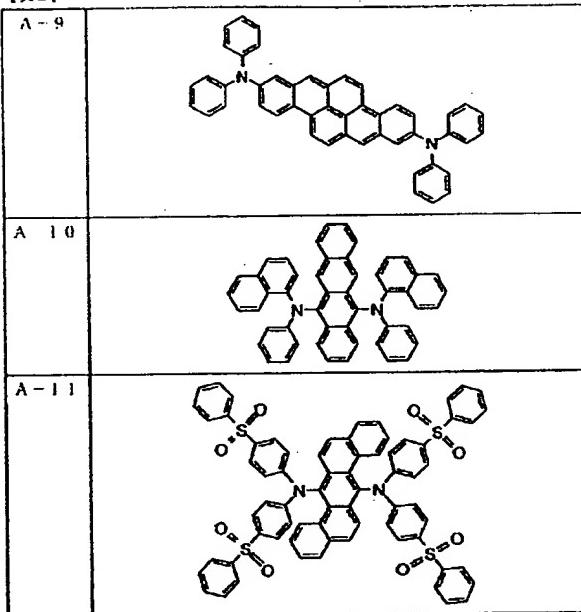
A - 5	
A - 6	
A - 7	
A - 8	

[0020]

[0020]

JP10-88120-A

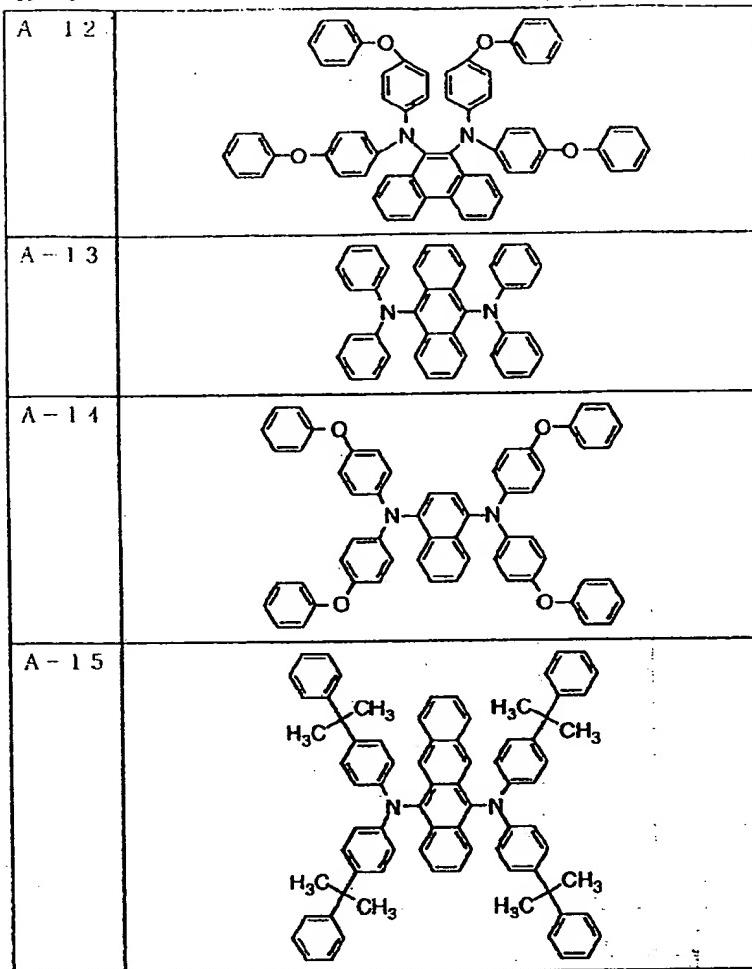
[R2]



[0021]

[0021]

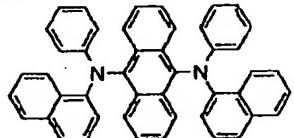
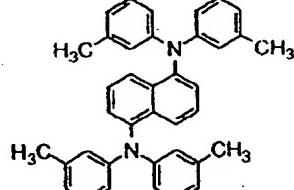
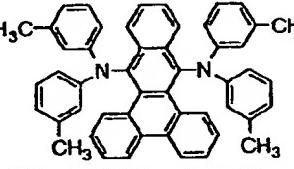
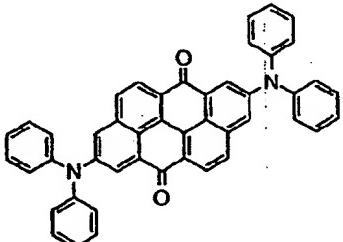
【表2】



【0022】

[0022]

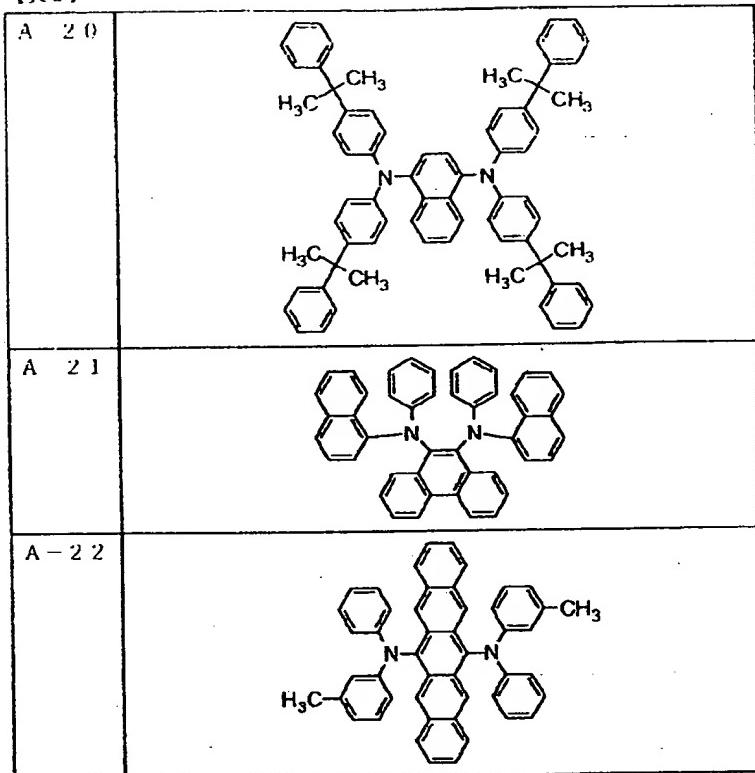
【表2】

A - 16	
A - 17	
A - 18	
A - 19	

【0023】

[0023]

【表2】



【0024】

正孔注入材料としては、正孔を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシリ

[0024]

As hole injection material, the compound which had the capability to inject a hole, had the emitter layer or the outstanding hole injection effect with respect to a luminescent material, and prevented the transfer to the electron injection layer or the electron injection material of an exciton generated by the emitter layer, and was outstanding in thin-film formation ability is mentioned.

Specifically, A phthalocyanine group compound, a naphtho cyanine group compound, A porphyrins group compound, oxadiazole, a triazole, an imidazole, An imidazolone, an imidazole thione, a pyrazoline, a pyrazolone, the tetrahydro imidazole, An oxazole, oxadiazole, hydrazone, acyl hydrazone, the poly aryl alkane, stilbene, a butadiene, benzidine type triphenylamine, styryl amine type triphenylamine, diamine type

ヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。以下に有用な正孔注入材料の代表例を表3に具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。

[0025]

【表3】

triphenylamine, etc., Those derivatives and polyvinyl carbazole, polysilane, Conductive polymer. There are macromolecular materials, such as above, etc.

However, it is not limited to these.

The example of representation of a useful hole injection material is illustrated concretely below in Table 3.

However, it is not limited to the following examples of representation.

[0025]

【Table 3】

JP10-88120-A

【表3】

	iP値 (eV)	化合物
B - 1	5.53	
B - 2	5.40	
B - 3	5.05	
B - 4	5.13	
B - 5	5.53	

【0026】

[0026]

JP10-88120-A

【表3】

	IP値 (eV)	化合物
B - 6		
B - 7	5.66	
B - 8		
B - 9	5.00	

【0027】

[0027]

JP10-88120-A

【表3】

	IP値 (eV)	化合物
B - 1 0		
B - 1 1		
B - 1 2		
B - 1 3	5.10	

[0028]

[0028]

〔表3〕

	IP値 (eV)	化合物
B-14	5.05	銅フクロシアニン
B-15		銅ナフクロシアニン
B-16		塩化インジウムフタロシアニン
B-17		塩化アルミニウムフタロシアニン
B-18		ジクロロシリコンフタロシアニン
B-19		
B-20	5.60	
B-21	5.27	

[002.9]

電子注入材料としては、電子を注入する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサジアソール、チアジアゾール、テトラ

[0029]

As electron injection material, the compound which had the capability to inject an electron, had the emitter layer or the outstanding electron injection effect with respect to a luminescent material, and prevented the transfer to the hole injection layer or the hole injection material of an exciton generated by the emitter layer, and was outstanding in thin-film formation ability is mentioned.

For example, fluorenone, anthraquino dimethane, a di-phenoquinone, a thio pyran dioxide, oxadiazole, a thiadiazole, the tetrazole, perylene tetracarboxylic acid, fluorenylidene methane, anthraquino dimethane, the anthrone,

ゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン、ヒドロキシキノリン金属複体化等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。以下に有用な電子注入材料の代表例を表3に具体的に例示するが、以下の代表例に限定されるものではない。

[0030]

【表4】

the formation of a hydroxyquinoline metal complex, and, etc. those derivatives exist.

However, it is not limited to these.

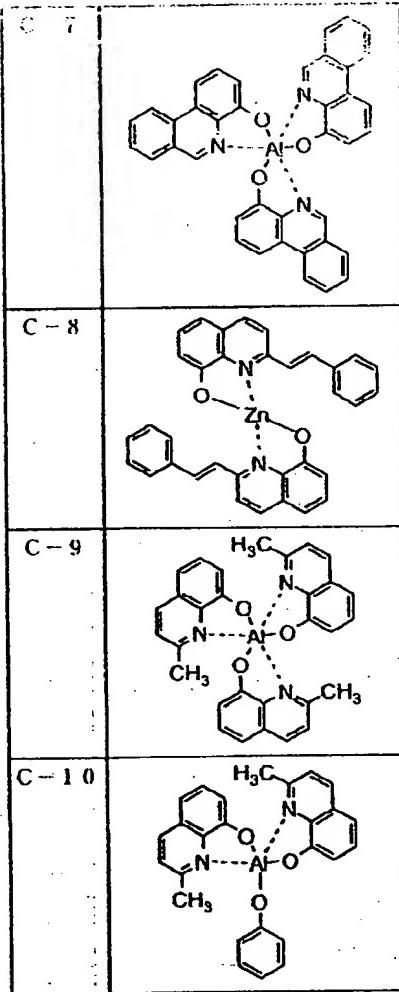
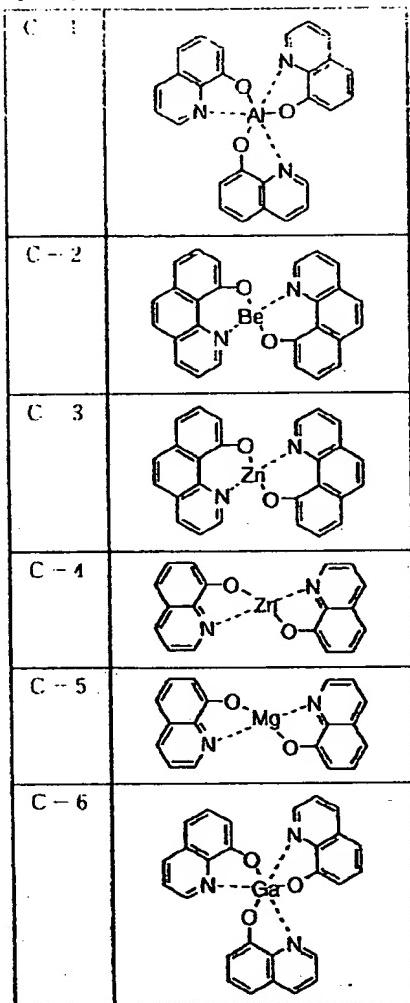
The example of representation of a useful electron injection material is illustrated concretely below in Table 3.

However, it is not limited to the following examples of representation.

[0030]

[Table 4]

[0031]

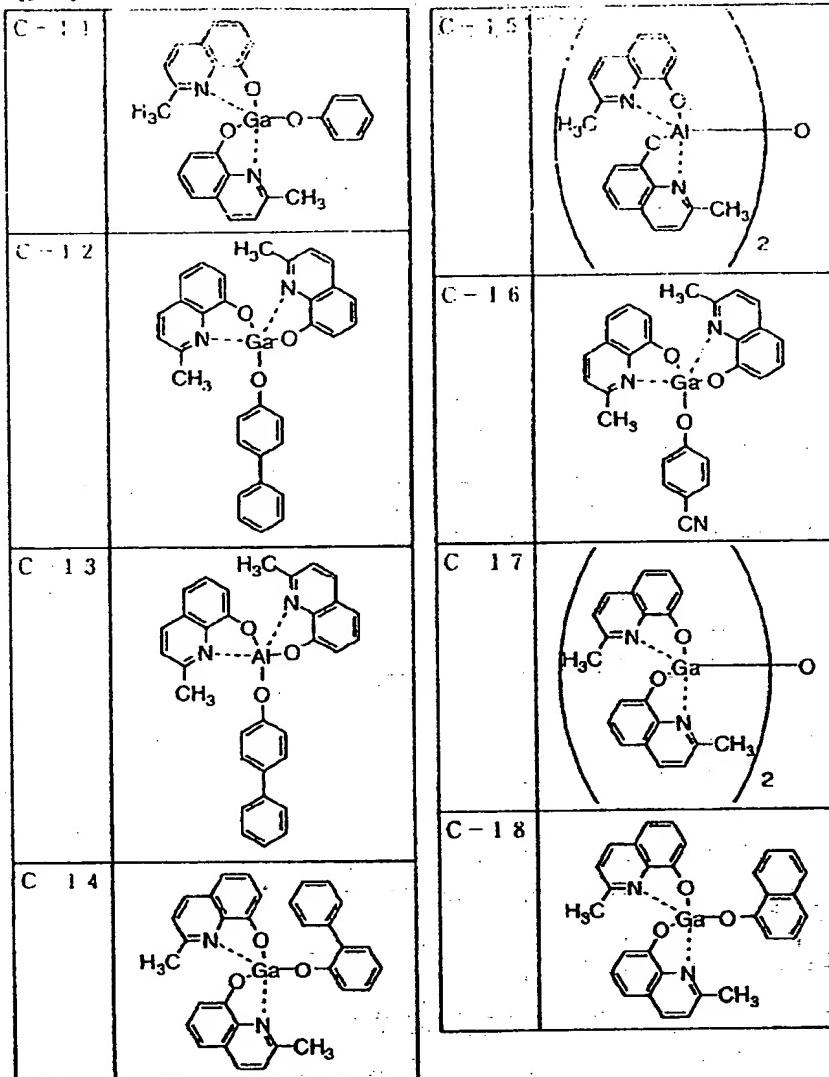


[0031]

[0031]

JP10-88120-A

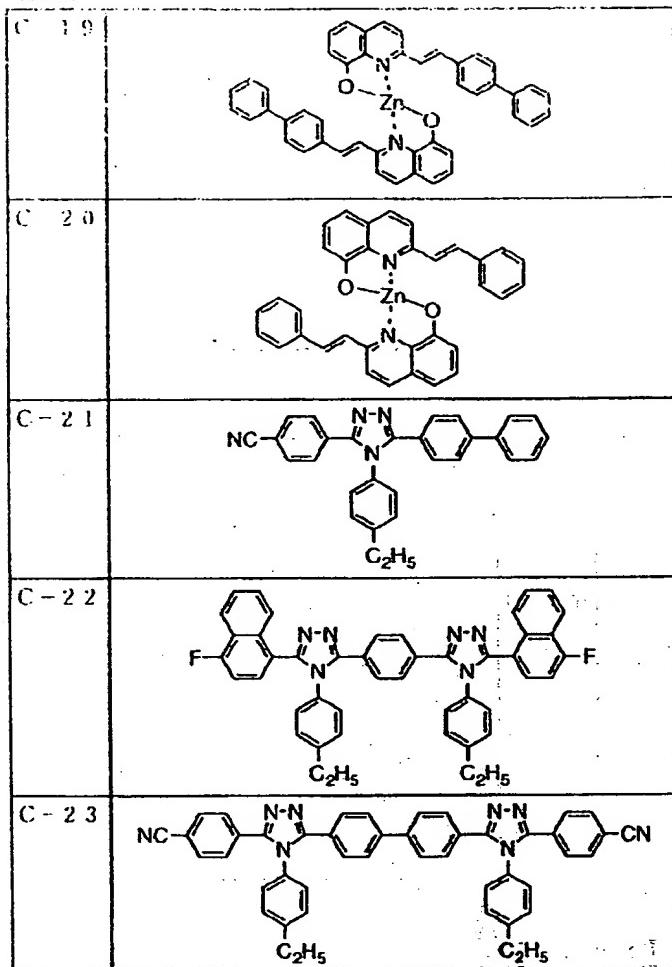
[E4]



[0032]

[0032]

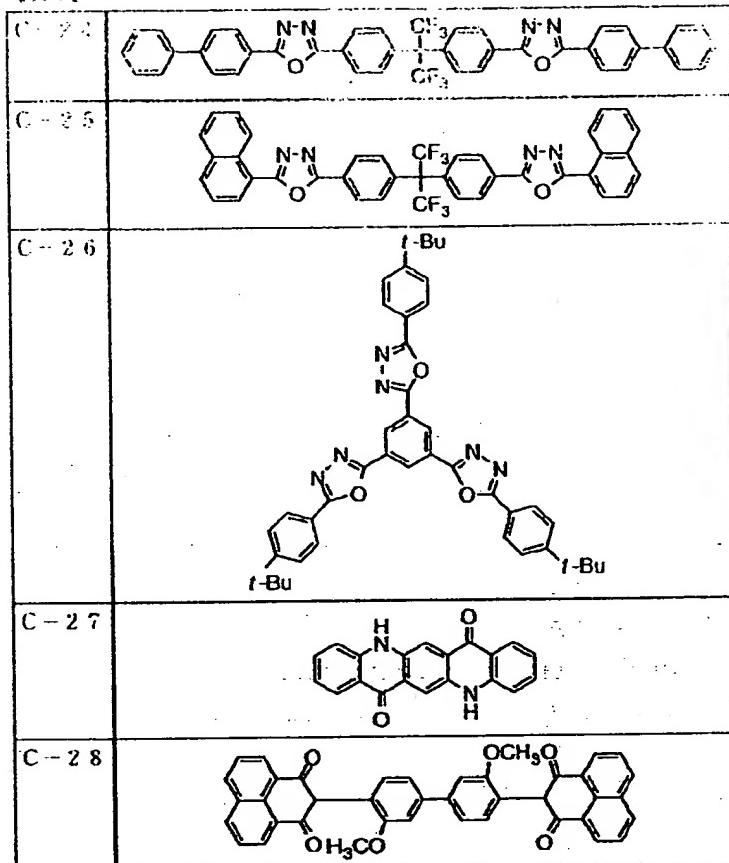
[文4]



[0033]

[0033]

[図1]



【0034】

有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タンクステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVよ

【0034】

The thing with a work function larger than 4eV is suitable for the electroconductive material used for the anode of an organic EL element.

A carbon, aluminium, a vanadium, iron, cobalt, a nickel, tungsten, silver, gold, a platinum, a palladium, etc. And, oxidation metals, such as the stannic oxide called those alloys, ITO substrate, and NESA substrate and indium oxide. Furthermore organic conductive resins, such as the poly thiophene and a polypyrrole, are used.

The thing with a work function smaller than 4eV is suitable for the electroconductive material used for a cathode.

Those alloys, such as magnesium, calcium, tin, a lead, titanium yttrium, lithium, a ruthenium,

り小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0035】

有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルファン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0036】

本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピンドルコートィング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができます。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚

and manganese, are used.

However, it is not limited to these.

The anode and the cathode may be formed by the lamination more than a bilayer as long as there is need.

[0035]

In an organic EL element, in order to make light emit efficiently, as for at least one is transparent enough in the light-emission wavelength area of an element, it is desirable.

Moreover, it is desirable that a substrate is also transparent.

A transparent electrode is set up so that the predetermined permeability in methods, such as vapour deposition and a sputtering, may be secured using above-mentioned electroconductive material.

As for the electrode of a light-emission face, it is desirable to make the light transmittance into 10% or more.

A substrate has mechanical and thermal strength.

It will not be limited if transparent.

However if it illustrates, Transparency resins, such as a glass substrate, a polyethylene board, a polyether sulphone board, and a polypropylene board, are mentioned.

[0036]

A formation of the each layer of the organic EL device in connection with this invention, Any method of wet film forming methods, such as dry type film forming methods, such as vacuum deposition and a sputtering, and spin coating, a dipping, etc., is applicable.

Especially a film thickness is not limited.

However, each layer needs to be set as a suitable film thickness.

If a film thickness is too thick, in order to

が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は 5 nm から 10 μm の範囲が好適であるが、10 nm から 0.2 μm の範囲がさらに好ましい。

【0037】

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルファン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0038】

発光層にドーピング物質を使用して発光色を変化させることも可能となる。発光層に使用

obtain a fixed optical power, a large applied voltage will be needed and efficiency will become bad.

If a film thickness is too thin, a pinhole etc. generates. Even when it applies an electric field, sufficient light emission brightness is not obtained.

The range of 5 nm to 10 μm is suitable for the usual film thickness.

However, the range of 10 nm to 0.2 μm is more desirable.

[0037]

In the case of a wet film forming method, material which forms each layer is made into suitable solvent, such as chloroform, the tetrahydrofuran, and a dioxane, dissolution or dispersion, and a thin film is formed.

However, that solvent may be any.

Moreover, also in any thin film, a suitable resin and a suitable additive may be used for the improvement in film forming property, membranous pinhole prevention, etc.

As such resin, conductive resins, such as photoconductive resin, such as insulating resin, such as a polystyrene, a polycarbonate, a polyarylate, a polyester, a polyamide, a polyurethane, a polysulfone, a polymethylmethacrylate, a polymethyl acrylate, and a cellulose, poly-N-vinylcarbazole, and polysilane, the poly thiophene, and a polypyrrrole, can be mentioned.

Moreover, antioxidant, an ultraviolet absorber, a plasticizer, etc. can be mentioned as an additive agent.

[0038]

A light-emission colour can also be changed to an emitter layer using a doping material.

As the doping material which can be used for an

できるドーピング物質としては、アントラゼン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラゼン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラゼン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチルメロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、金属フタロシアニン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。

【0039】

本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0040】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例 1

emitter layer An anthracene, a naphthalene, a phenanthrene, a pyrene, a tetracene, a coronene, chrysene, the fluorescein, a perylene, a phthal perylene, a naphthalo perylene, perinone, phthal perinone, naphthalo perinone, a diphenyl butadiene, A tetraphenyl butadiene, coumarin, oxadiazole, aldazine, bis benzo oxazoline, a bis styryl, a pyrazine, cyclopentadiene, a quinoline metal complex, an amino quinoline metal complex, an imine, a diphenylethylene, a vinyl anthracene, diamino carbazole, the pyran, the thio pyran, the poly methine, merocyanine, an imidazole chelation oxynoid compound, a quinacridone, metal phthalocyanine, rubrene Those derivatives, such as above, exist.

However, it is not limited to these.

【0039】

A protective layer is provided on the surface of an element for the improvement in the stability with respect to the temperature of the organic EL device obtained by this invention, humidity, and atmosphere etc.

Moreover, it is also possible to seal silicon oil etc. and to protect the entire element.

【0040】

【Example】

Hereafter, this invention is explained more in detail based on an example.

Example 1

On the pane of glass with washed ITO

洗浄した ITO 電極付きガラス板上に、化合物 (B-14) を真空蒸着して、膜厚 20 nm の第一正孔注入層を作製した。さらに、化合物 (B-2) を真空蒸着して、膜厚 20 nm の第二正孔輸送層を作製した。次いで、化合物 (A-3) を真空蒸着して膜厚 30 nm の発光層を作成し、化合物 (C-1) を真空蒸着して膜厚 40 nm の電子注入層を作製した。その上に、マグネシウムと銀を 10 : 1 で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機 EL 素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 10 V で約 8000 cd/m² の発光が得られた。この素子を 25 mA/cm² の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度 200 cd/m² を示した。40 時間経過後でも 120 cd/m² の高輝度を示した。このとき ITO 電極の IP 値は 4.95 eV、第一正孔注入層の IP 値は 5.05 eV、第二正孔注入層の IP 値は 5.40 eV、発光層の IP 値は 5.53 eV であり請求項 1 記載の関係式を満足する。

【0041】

比較例 1

正孔注入層 B-14 を省略した以外、実施例 1 と同様に有機 EL 素子を作製し、正孔注入層が 1 層の素子を作製した。ただし、正孔注入層 B-2 の膜厚を

electrode, the vacuum evaporation of the compound (B-14) was performed, and the first hole injection layer of 20 nm film thickness was produced.

Furthermore, the vacuum evaporation of the compound (B-2) was performed, and the second hole carrying layer of 20 nm film thickness was produced.

Subsequently, the vacuum evaporation of the compound (A-3) is performed, and the emitter layer of 30 nm film thickness is produced. The vacuum evaporation of the compound (C-1) was performed, and the electron injection layer of 40 nm film thickness was produced.

On it, the electrode of 100 nm film thickness was formed with the alloy which mixed magnesium and silver by 10:1, and the organic EL element was obtained.

The hole injection layer and the emitter layer were deposited on condition that the substrate-temperature room temperature in the vacuum of 10 -6 Torr.

As for this element, about 8000 cd/m² light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 200 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

The 120 cd/m² high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95eV. IP value of a first hole injection layer is 5.05eV. IP value of a second hole injection layer is 5.40eV. IP value of an emitter layer is 5.53eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

【0041】

Comparative Example 1

An organic EL element is produced as an example 1 except having abbreviated the hole injection layer B-14.

The hole injection layer produced the element of 1 layer.

However, the film thickness of the hole

40 nmとした。この場合、この素子を 25 mA/cm^2 の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度 900 cd/m^2 を示したが、40時間経過後では、 200 cd/m^2 と著しく輝度の低下が激しく、耐久性が劣っていた。このことから、複数層の正孔注入層が存在する場合、耐久性の向上に効果があることが分かる。

[0042]

実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(B-14)を真空蒸着して、膜厚30 nmの第一正孔注入層を作製した。さらに、化合物(B-21)を真空蒸着して、膜厚20 nmの第二正孔注入層を作製し、化合物(B-2)を真空蒸着して、膜厚20 nmの第三正孔注入層を作製した。次いで、化合物(A-3)を真空蒸着して膜厚30 nmの発光層を作成し、化合物(C-13)を真空蒸着して膜厚40 nmの電子注入層を作製した。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100 nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧10Vで約 10000 cd/m^2 の発光が得られた。この素子を 25 mA/cm^2 の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度 250 cd/m^2 を示した。40時間経過

injection layer B-2 was set to 40 nm.

In this case, the light-emission brightness of 900 cd/m^2 was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25 mA/cm^2 .

However, after the 40 hour, a reduction of a brightness is remarkably as intense as 200 cd/m^2 . The endurance was inferior.

When a multiple layered hole injection layer is present from this, a durable improvement understands that it is effective.

[0042]

Example 2

On the pane of glass with washed ITO electrode, the vacuum evaporation of the compound (B-14) was performed, and the first hole injection layer of 30 nm film thickness was produced.

Furthermore, the vacuum evaporation of the compound (B-21) is performed.

The second hole injection layer of 20 nm film thickness is produced.

The vacuum evaporation of the compound (B-2) was performed, and the third-hole injection layer of 20 nm film thickness was produced.

Subsequently, the vacuum evaporation of the compound (A-3) is performed, and the emitter layer of 30 nm film thickness was produced, the vacuum evaporation of the compound (C-13) was performed, and the electron injection layer of 40 nm film thickness was produced.

On it, the electrode of 100 nm film thickness was formed with the alloy which mixed magnesium and silver by 10:1, and the organic EL element was obtained.

The hole injection layer and the emitter layer were deposited on condition that the substrate-temperature room temperature in the vacuum of 10^{-6} Torr .

As for this element, about 10000 cd/m^2 light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 250 cd/m^2 was shown when performed the low current drive of this element in the current density of

後でも $180 \text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を示した。このとき ITO電極のIP値は 4.95 eV 、第一正孔注入層のIP値は 5.05 eV 、第二正孔注入層のIP値は 5.27 eV 、第三正孔注入層のIP値は 5.05 eV 、発光層のIP値は 5.53 eV であり請求項1記載の関係式を満足する。

[0043]

実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、化合物(B-3)を真空蒸着して、膜厚 30 nm の第一正孔注入層を作製した。さらに、化合物(B-2)を真空蒸着して、膜厚 20 nm の第二正孔輸送層を作製した。次いで、化合物(A-2)を真空蒸着して膜厚 30 nm の発光層を作成し、化合物(C-11)を真空蒸着して膜厚 40 nm の電子注入層を作製した。その上に、マグネシウムと銀を $1:1$ で混合した合金で膜厚 100 nm の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は 10^{-6} Torr の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧 10 V で約 $70000 \text{ cd}/\text{m}^2$ の発光が得られた。この素子を $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度 $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ を示した。40時間経過後でも $700 \text{ cd}/\text{m}^2$ の高輝度を示した。このとき ITO電極のIP値は 4.95 eV 、第一正孔注入層のIP値は

$25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。

The $180 \text{ cd}/\text{m}^2$ high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95 eV . IP value of a first hole injection layer is 5.05 eV . IP value of a second hole injection layer is 5.27 eV . IP value of the third-hole injection layer is 5.05 eV . IP value of an emitter layer is 5.53 eV . The relation of Claim 1 is satisfied.

[0043]

Example 3

On the pane of glass with washed ITO electrode, the vacuum evaporation of the compound (B-3) was performed, and the first hole injection layer of 30 nm film thickness was produced.

Furthermore, the vacuum evaporation of the compound (B-2) was performed, and the second hole carrying layer of 20 nm film thickness was produced.

Subsequently, the vacuum evaporation of the compound (A-2) is performed, and the emitter layer of 30 nm film thickness was produced, the vacuum evaporation of the compound (C-11) was performed, and the electron injection layer of 40 nm film thickness was produced.

On it, the electrode of 100 nm film thickness was formed with the alloy which mixed magnesium and silver by $10:1$, and the organic EL element was obtained.

The hole injection layer and the emitter layer were deposited on condition that the substrate-temperature room temperature in the vacuum of 10^{-6} Torr .

As for this element, about $70000 \text{ cd}/\text{m}^2$ light emission was obtained by DC-voltage 10 V .

The light-emission brightness of $1000 \text{ cd}/\text{m}^2$ was shown when performed the low current drive of this element in the current density of $25 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

The $700 \text{ cd}/\text{m}^2$ high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95 eV . IP value of a first hole injection layer is

値は5.05eV、第二正孔注入層のIP値は5.40eV、発光層のIP値は5.61eVであり請求項1記載の関係式を満足する。

[0044]

比較例2

第一正孔注入層として化合物(B-2)を第二正孔輸送層として化合物(B-3)を用いた以外、実施例3と同様に有機EL素子を作製した。この素子を25mA/cm²の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度600cd/m²を示したが、40時間経過後でも70cd/m²の輝度しか得られず、耐久性が著しく劣っていた。

[0045]

実施例4

第一正孔注入層を化合物(B-13)に変える以外は、実施例3と同様に素子を作製した。この素子は、直流電圧10Vで約80000cd/m²の発光が得られた。この素子を25mA/cm²の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度1200cd/m²を示した。40時間経過後でも900cd/m²の高輝度を示した。このときITO電極のIP値は4.95eV、第一正孔注入層のIP値は5.10eV、第二正孔注入層のIP値は5.40eV、発光層のIP値は5.61eVであり請求項1記載の関係式を満足する。

5.05eV. IP value of a second hole injection layer is 5.40eV. IP value of an emitter layer is 5.61eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

[0044]

Comparative Example 2

The organic EL element was produced as the example 3 except having used the compound (B-3) as a first hole injection layer, having used the compound (B-2) as the second hole carrying layer.

The light-emission brightness of 600 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

However, only the brightness of 70 cd/m² is obtained even after the 40 hour. The endurance was remarkably inferior.

[0045]

Example 4

The element was produced as the example 3 except changing a first hole injection layer into a compound (B-13).

As for this element, about 80000-cd/m² light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 1200 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

The 900-cd/m² high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95eV. IP value of a first hole injection layer is 5.10eV. IP value of a second hole injection layer is 5.40eV. IP value of an emitter layer is 5.61eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

【0046】

実施例5

第二正孔注入層を化合物（B-5）に変える以外は、実施例3と同様に素子を作製した。この素子は、直流電圧10Vで約65000cd/m²の発光が得られた。この素子を25mA/cm²の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度900cd/m²を示した。40時間経過後でも650cd/m²の高輝度を示した。このときITO電極のIP値は4.95eV、第一正孔注入層のIP値は5.05eV、第二正孔注入層のIP値は5.53eV、発光層のIP値は5.61eVであり請求項1記載の関係式を満足する。

【0047】

実施例6

第一正孔注入層を化合物（B-4）に変える以外は、実施例3と同様に素子を作製した。この素子は、直流電圧10Vで約75000cd/m²の発光が得られた。この素子を25mA/cm²の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度1100cd/m²を示した。40時間経過後でも1000cd/m²の高輝度を示した。このときITO電極のIP値は4.95eV、第一正孔注入層のIP値は5.13eV、第二正孔注入層のIP値は5.40eV、発光層のIP値は5.61eVであり請求項1記載の関係式を満足する。

[0046]

Example 5

The element was produced as the example 3 except changing a second hole injection layer into a compound (B-5).

As for this element, about 65000-cd/m² light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 900 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

The 650-cd/m² high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95eV. IP value of a first hole injection layer is 5.05eV. IP value of a second hole injection layer is 5.53eV. IP value of an emitter layer is 5.61eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

[0047]

Example 6

The element was produced as the example 3 except changing a first hole injection layer into a compound (B-4).

As for this element, about 75000-cd/m² light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 1100 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

The 1000-cd/m² high-intensity was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95eV. IP value of a first hole injection layer is 5.13eV. IP value of a second hole injection layer is 5.40eV. IP value of an emitter layer is 5.61eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

[0048]**実施例7**

発光層を化合物（A-21）に変える以外は、実施例4と同様に素子を作製した。この素子は、直流電圧10Vで約2000cd/m²の発光が得られた。この素子を25mA/cm²の電流密度において低電流駆動させたところ、発光輝度100cd/m²を示した。40時間経過後でも80cd/m²の輝度を示した。このときITO電極のIP値は4.95eV、第一正孔注入層のIP値は5.10eV、第二正孔注入層のIP値は5.40eV、発光層のIP値は5.70eVであり請求項1記載の関係式を満足する。

[0049]**【発明の効果】**

本発明により、従来に比べて陽極から発光層へのホール注入障壁を低下することができるため、ジュール熱の発生を低減でき、有機EL素子の耐久性の向上を図ることが可能となつた。

[0048]**Example 7**

The element was produced as the example 4 except changing an emitter layer into a compound (A-21).

As for this element, about 2000-cd/m² light emission was obtained by DC-voltage 10V.

The light-emission brightness of 100 cd/m² was shown when performed the low current drive of this element in the current density of 25mA/cm².

The brightness of 80 cd/m² was shown also after the 40 hour.

At this time, IP value of ITO electrode is 4.95eV. IP value of a first hole injection layer is 5.10eV. IP value of a second hole injection layer is 5.40eV. IP value of an emitter layer is 5.70eV. The relation of Claim 1 is satisfied.

[0049]**[EFFECT OF THE INVENTION]**

By this invention, the hole injection barrier from an anode to an emitter layer can be reduced compared with the prior art. Therefore, generation of a Joule heat can be reduced.

The durable improvement of an organic EL element can be achieved now.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

"WWW.DERWENT.CO.UK" (English)
"WWW.DERWENT.CO.JP" (Japanese)